

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-324733

(43)Date of publication of application : 08.11.2002

(51)Int.Cl.

H01G 9/028

H01G 9/00

(21)Application number : 2001-128887

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.2001

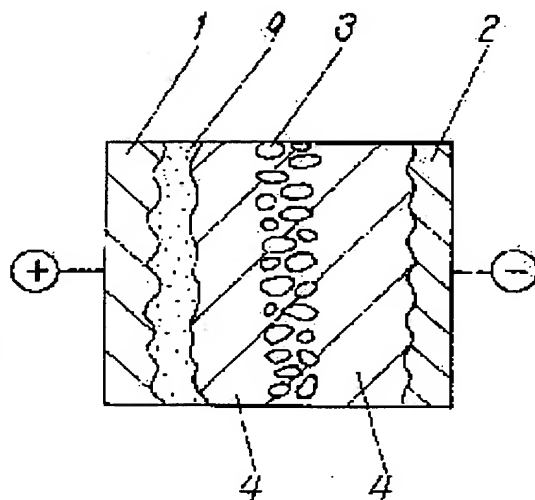
(72)Inventor : NITTA YUKIHIRO
MURATA KATSUTAKA
MOROKUMA MUNEHIO
MORI YOSHIYUKI
IOKA MASAKAZU
SAITO KATSUYO

(54) SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR, ITS MANUFACTURING METHOD AND OXIDIZING AGENT SOLUTION FOR CONDUCTIVE POLYMER POLYMERIZATION USED THEREIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolytic capacitor wherein irregularity of capacitance and ESR is small and moisture resistance reliability is high, and to provide a method for manufacturing the capacitor.

SOLUTION: (1) A conductive polymer is made a solid electrolyte layer 4 which is obtained by chemically oxidative polymerization of heterocyclic monomer by using oxidizing agent solution. In the oxidizing agent solution, aliphatic sulfonic acid iron (III) salt which is represented by methane sulfonic acid anion and in which molecular weight of aliphatic sulfonic acid is at most 155 g/mol is dissolved in organic solvent. (2) In the above constitution, the organic solvent in the oxidizing agent solution is alcoholic solvent. By using oxidizing agent solution wherein ratio of bivalent iron quantity to trivalent iron quantity in solution is at most 0.02 by weight ratio, and ratio of aliphatic sulfonic acid anion to trivalent iron quantity is in the range of 3.0-3.5 by mol ratio. A solid state electrolytic capacitor wherein irregularity of capacitance and ESR is small and moisture resistance reliability is high, and a method for manufacturing the capacitor can be provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-324733

(P2002-324733A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 G 9/028
9/00

識別記号

F I

H 0 1 G 9/02
9/24

テーマコード* (参考)

3 3 1 H
A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-128887(P2001-128887)

(22) 出願日 平成13年4月26日 (2001.4.26)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 新田 幸弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 村田 雄貴

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

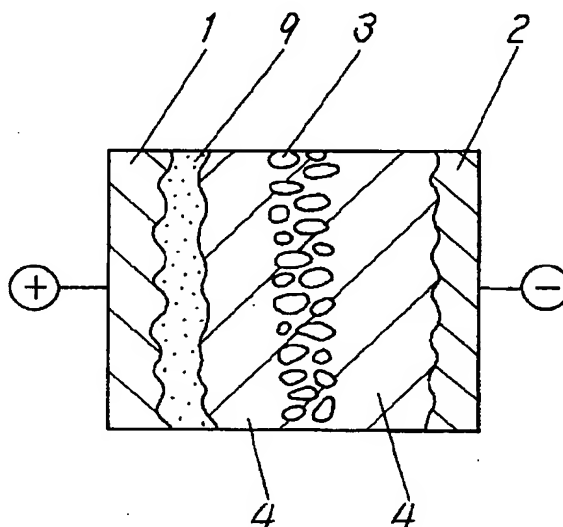
(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法とこれに用いる導電性高分子重合用酸化剤溶液

(57) 【要約】

【課題】 静電容量とESRのバラツキの少ない、耐湿信頼性の高い固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 (1) メタンスルホン酸アニオンに代表される、脂肪族スルホン酸の分子量が155 g/モル以下の脂肪族スルホン酸第二鉄塩を有機溶媒に溶解した酸化剤溶液を用いて複素環式モノマーを化学酸化重合して得られる導電性高分子を固体電解質層4とする構成、

(2) 前記の構成において、酸化剤溶液中の有機溶媒がアルコール性溶媒であり、溶液中における三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合を重量比で0.02以下で、かつ三価の鉄量に対する脂肪族スルホン酸アニオンの割合をモル比が3.0~3.5の範囲である酸化剤溶液を用いることにより、静電容量とESRのバラツキの少ない耐湿信頼性の高い固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族スルホン酸の分子量が 155 g／モル以下の脂肪族スルホン酸第二鉄塩を有機溶媒に溶解した酸化剤溶液を用いて複素環式モノマーを化学酸化重合して得られる導電性高分子を固体電解質層とした固体電解コンデンサ。

【請求項 2】 酸化剤溶液の有機溶媒をアルコール性溶媒とし、溶液中における三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合を重量比で 0.02 以下で、かつ三価の鉄量に対する脂肪族スルホン酸アニオンの割合をモル比で 3.0

～3.5 の範囲とした請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 3】 脂肪族スルホン酸第二鉄塩がメタンスルホン酸第二鉄塩である請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 4】 複素環式モノマーとしてエチレンジオキシチオフェンおよびその誘導体の少なくとも 1 種を用いた請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 5】 脂肪族スルホン酸の分子量が 155 g／モル以下の脂肪族スルホン酸第二鉄塩をアルコール性溶媒に溶解した酸化剤溶液において、溶液中における三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合を重量比で 0.02 以下とし、かつ三価の鉄量に対する脂肪族スルホン酸アニオンの割合をモル比で 3.0～3.5 の範囲とした導電性高分子重合用酸化剤溶液。

【請求項 6】 誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔と少なくともエッチングされたアルミニウム箔の陰極箔とをその間にセパレータを介在させて巻回することによりコンデンサ素子を形成し、次に脂肪族スルホン酸の分子量が 155 g／モル以下の脂肪族スルホン酸第二鉄塩をアルコール性溶媒に溶解した酸化剤溶液における三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合を重量比で 0.02 以下とし、かつ三価の鉄量に対する脂肪族スルホン酸アニオンの割合をモル比で 3.0～3.5 の範囲とした導電性高分子重合用酸化剤溶液とエチレンジオキシチオフェンおよびその誘導体の少なくとも 1 種を用いた混合溶液に上記コンデンサ素子を含浸することにより、陽極箔と陰極箔の間にポリエチレンジオキシチオフェンの固体電解質層を形成するようにした固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は導電性高分子を固体電解質層に用いた固体電解コンデンサおよびその製造方法とこれに用いる導電性高分子重合用酸化剤溶液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電子機器の高周波化に伴って、電子部品である電解コンデンサにおいても高周波領域でのインピーダンス特性に優れた大容量で耐電圧の高い電解コンデ

ンサが求められてきている。最近では、この高周波領域のインピーダンス低減のために、電気伝導度の高い導電性高分子を固体電解質層に用いた固体電解コンデンサが検討されてきており、また大容量化の要求に対しては電極箔を積層させる場合と比較して、構造的に大容量化が容易な巻回形（陽極箔と陰極箔をその間にセパレータを介して巻回した構造のもの）による導電性高分子を用いた固体電解コンデンサが製品化されている。

【0003】 この巻回形の固体電解コンデンサにおいて、導電性高分子の形成方法についてこれまで多くの発明がなされており、一般的には導電性高分子のモノマー溶液と酸化剤溶液で交互に電解重合または化学重合して固体電解質層を形成するか、導電性高分子のモノマー溶液と酸化剤溶液の混合溶液で電解重合または化学重合して固体電解質層を形成させていた。

【0004】 ここで用いられている導電性高分子のモノマーとしてはピロール、チオフェン、エチレンジオキシチオフェン、アニリンまたはその誘導体が用いられており、酸化剤溶液としては高い耐熱性を確保しやすく脱ドープし難いというメリットが得られる観点から、スルホン酸アニオンの分子量の大きいベンゼンスルホン酸（分子量 158 g／モル）、p-トルエンスルホン酸（分子量 172 g／モル）、ドデシルベンゼンスルホン酸（分子量 327 g／モル）、ナフタレンスルホン酸（分子量 208 g／モル）、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸（分子量 334 g／モル）や C10 以上の脂肪族スルホン酸（少なくとも分子量 222 g／モル）等の第二鉄塩を含有したアルコール（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、エチレングリコール等）溶液が用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記巻回形の固体電解コンデンサにおいて、導電性高分子を巻回形のコンデンサ素子内部に均一かつ十分に含浸させることは困難であり、特にエチレンジオキシチオフェンを重合してなるポリエチレンジオキシチオフェンにおいては、種々の酸化剤条件（より具体的には酸化剤溶液ロット間での差異）や重合条件（温度など）の微妙な変化、さらには酸化剤溶液を調合してから導電性高分子のモノマーを重合するまでの経過時間等によって、電気特性のパラツキ（特に導電性高分子の誘電体酸化皮膜上への被覆率により決定される静電容量のパラツキや導電性高分子の充填率により決定される高周波域での ESR のパラツキ）が大きいという課題を有していた。

【0006】 また、酸化剤であるスルホン酸アニオンのとりわけ 1 価のスルホン酸の第二鉄塩を用いて得られる化学重合性の固体電解質層においては、重合収率を上げるために化学重合時に多量の三価鉄を重合溶液中に存在させる必要性があり、この際、併せて多量のスルホン酸も重合溶液中に存在してしまう（三価鉄 1 モルに対して

1 価のスルホン酸は両論的に必ず 3 モル存在するため)。スルホン酸のごく一部は化学酸化重合時に導電性高分子骨格中にドーパントとして取りこまれて導電性を発現させる作用を担うが、残りの多量のスルホン酸は重合機構的には余剰なものであるばかりか、重合後の固体電解コンデンサの固体電解質層内に多量に残留する。残留したスルホン酸の多くはスルホン酸の第二鉄塩や第三鉄塩として残留し、これらは潮解性が高いために、固体電解コンデンサを高湿度環境下で長時間使用した場合、ゴム封口中を拡散してコンデンサ内部に浸入する水分を吸収し、コンデンサ内部でスルホン酸アニオンを多量に発生させ、電極箔の誘電体酸化皮膜を劣化させてしまい、静電容量の低下や ESR の増加を引き起こす原因となっていた。

【0007】本発明はこのような従来の課題を解決し、静電容量と ESR 特性のバラツキが少なく、かつ耐湿信頼性に優れた固定電解コンデンサおよびその製造方法とこれに用いる導電性高分子重合用酸化剤溶液を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明の請求項 1 に記載の発明は、脂肪族スルホン酸の分子量が 155 g/モル以下の脂肪族スルホン酸第二鉄塩を有機溶媒に溶解した酸化剤溶液を用いて複素環式モノマーを化学酸化重合して得られる導電性高分子を固体電解質層とするもので、この構成により、分子量が 155 g/モルを超える脂肪族スルホン酸を有する脂肪族スルホン酸第二鉄塩を使用した場合（同モル濃度の第二鉄塩を用いて重合する）と比較して、化学重合後の固体電解コンデンサの固体電解質層内に残留するスルホン酸成分の重合を低減することができるので、固体電解コンデンサを高湿度環境下で長時間使用した場合、ゴム封口中を拡散してコンデンサ内部に浸入する水分の吸水量を低減してコンデンサ内部での脂肪族スルホン酸アニオンの発生を抑制し、静電容量の低下や ESR の増加を低減した耐湿信頼性の優れた固体電解コンデンサを構成することができるという作用を有する。

【0009】請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の発明において、酸化剤溶液の有機溶媒をアルコール性溶媒とし、溶液中における三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合を重量比で 0.02 以下で、かつ三価の鉄量に対する脂肪族スルホン酸アニオンの割合をモル比で 3.0~3.5 の範囲としたもので、三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合を重量比で 0.02 以下とすることで、導電性の高い導電性高分子を収率良く得ることができ、また、三価の鉄量に対する脂肪族スルホン酸アニオンの割合をモル比で 3.0~3.5 の範囲とすることで、導電性の高い導電性高分子を収率良く得られるとともに、遊離スルホン酸成分による誘電体酸化皮膜の損傷が低減し、漏れ電流を低減することができるという作用を有す

る。

【0010】なお、ESR 性能をより低く安定させるためには、三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合を重量比で 0.01 以下にすることが望ましい。

【0011】また、三価の鉄量に対する脂肪族スルホン酸アニオンの割合がモル比で 3.0 未満では、ドーパントとして機能するスルホン酸成分の量が少ないために導電性高分子の導電性が低下して ESR 性能が悪化するの好ましくない。また、三価の鉄量に対する脂肪族スルホン酸アニオンの割合がモル比で 3.5 を超えると、ドーパントとして機能できる量に対して過剰なスルホン酸が溶液中で化学的に活性な遊離スルホン酸となり、誘電体酸化皮膜を損傷させ、漏れ電流を増大させてしまうの好ましくない。

【0012】上記脂肪族スルホン酸アニオンは 1 価のアニオンからなり、脂肪族としては炭素数 5 以下の脂肪族またはその誘導体からなるものである。

【0013】請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 に記載の発明において、脂肪族スルホン酸第二鉄塩がメタンスルホン酸第二鉄塩とするもので、化学酸化重合の効率を高めてより導電性の高い導電性高分子を収率良く得ることができるという作用を有する。

【0014】請求項 4 に記載の発明は、請求項 1 に記載の発明において、複素環式モノマーとしてエチレンジオキシチオフェンおよびその誘導体の少なくとも 1 種を用いた構成としたもので、比較的容易に導電性の高い固体電解質層を得ることができるという作用を有する。

【0015】請求項 5 に記載の発明は、分子量が 155 g/モル以下の脂肪族スルホン酸を有する脂肪族スルホン酸第二鉄塩をアルコール性溶媒に溶解した酸化剤溶液において、溶液中における三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合を重量比で 0.02 以下とし、かつ三価の鉄量に対する脂肪族スルホン酸アニオンの割合をモル比で 3.0~3.5 の範囲とした導電性高分子重合用酸化剤溶液とすることにより、上記請求項 1 および 2 に記載の固体電解コンデンサを安定に供給できる導電性高分子を効率良く重合することができるという作用を有する。

【0016】請求項 6 に記載の発明は、誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔と少なくともエッチングされたアルミニウム箔の陰極箔とをその間にセパレータを介在させて巻回することによりコンデンサ素子を形成し、次に脂肪族スルホン酸の分子量が 155 g/モル以下の脂肪族スルホン酸第二鉄塩をアルコール性溶媒に溶解した酸化剤溶液における三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合を重量比で 0.02 以下とし、かつ三価の鉄量に対する脂肪族スルホン酸アニオンの割合をモル比で 3.0~3.5 の範囲とした導電性高分子重合用酸化剤溶液とエチレンジオキシチオフェンおよびその誘導体の少なくとも 1 種を用いた混合溶液に上記コンデンサ素子を含浸することにより、陽極箔と陰極箔の間にポリエチレンジオキシチ

オフエンの固体電解質層を形成する製造方法としたもので、耐湿信頼性に優れた固体電解コンデンサを安定して製造することができるという作用を有する。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明者らは分析的な手法（三価の鉄と二価の鉄の定性および滴定定量法）を用いて、酸化剤溶液（特に水酸基を有するアルコール性溶剤）中で三価の鉄が二価の鉄へと変化していることを突き止め、二価の鉄が多いと化学酸化重合による導電性高分子を得るのに大変重要な影響を与えていることを突き止めた。特に脂肪酸スルホン酸アニオンの第二鉄塩のアルコール性溶液中には、少なからず二価の鉄が不純物として混在しており、酸化剤溶液の調合時点からの経過時間が非常に長かったり、酸化剤溶液自体や調合後溶液の保管温度が非常に高かったりした場合、二価の鉄量が特に著しく増大し、導電性高分子の重合収率を低下させていることを把握した。この現象は、脂肪酸スルホン酸アニオンの第二鉄塩を用いる場合には、その制御がより一層重要となってくる。

【0018】この現象は、複素環式モノマーの化学酸化重合に伴い、酸化剤の三価の鉄が二価の鉄へ還元されるので、酸化剤溶液中に予め不純物として二価の鉄が存在すると、三価の鉄の還元反応の速度が低下し、複素環式モノマーの化学酸化重合までもが阻害されてしまい、重合収率の低下を招いてしまうからと考えられる。

【0019】また、酸化剤溶液（特に水酸基を有するアルコール性溶剤）中でドーバントとして機能する脂肪酸スルホン酸成分が三価の鉄量に対して少ない場合、三価の鉄の酸化作用により複素環式モノマーが化学酸化重合される際のドーパ率が十分なレベルに達せず、重合収率は低下しないものの導電性の低い導電性高分子が優先的に生成してしまう現象を把握した。

【0020】この本発明により、重合するときの酸化剤溶液中における、（１）三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合、ならびに（２）三価の鉄量に対する脂肪酸スルホン酸アニオンの割合を規制することにより静電容量とESRのパラツキの少ない固体電解コンデンサを得ることができるということを見出したものである。

【0021】以下、本発明の実施の形態について、添付図面に基づいて説明する。

【0022】図1、図2は本発明の固体電解コンデンサの構成を示した部分断面斜視図および同素子の要部断面を拡大した概念図であり、同図1、図2に示すように、エッチング処理により表面を粗面化した後に陽極酸化処理により誘電体酸化皮膜9を形成したアルミニウム箔からなる陽極箔1と、アルミニウム箔をエッチング処理した（陽極酸化皮膜処理が施されていても良い）陰極箔2とをその間にセパレータ3を介して巻き取ることによりコンデンサ素子10を作製し、上記陽極箔1と陰極箔2との間に導電性高分子の固体電解質層4を形成してコン

デンサ素子10が構成されている。

【0023】このコンデンサ素子10を有底円筒状のアルミニウムケース8に収納すると共に、アルミニウムケース8の解放端をゴム製の封口材7により陽極箔1及び陰極箔2のそれぞれから導出した外部導出用の陽極リード5と陰極リード6を封口材7を貫通するように封止して構成したものである。

【0024】次に、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部はすべて重量部を示す。

【0025】（実施例1）誘電体酸化皮膜を形成（化成電圧70V）した陽極箔とエッチングされたアルミニウム箔の陰極箔との間にポリエチレンテレフタレート（繊維からなる不織布セパレータ（厚さ50 μ m、秤量25g/m²）を介在させて巻回することにより、巻回形のコンデンサ素子を得た（このコンデンサ素子にアジピン酸アンモニウム10重量%エチレングリコール溶液を含浸させた際の周波数120Hzにおける静電容量は200 μ Fであった）。

【0026】続いてこのコンデンサ素子を、複素環式モノマーであるエチレンジオキシチオフエン1部と酸化剤であるメタンスルホン酸第二鉄塩23.9重量%を含有するn-ブタノール溶液6部の酸化剤溶液（以下、酸化剤溶液A）を含む重合性混合溶液（メタンスルホン酸の分子量は96.1g/mol、メタンスルホン酸の重合性混合溶液中の濃度は1.8mol/kg=17.3重量%、分析の結果、三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合は重量比で0.005であった。また、三価の鉄量に対するメタンスルホン酸アニオンの割合はモル比で3.3であった）に浸漬して引き上げた後、85℃で60分間放置することにより導電性高分子であるポリエチレンジオキシチオフエンの固体電解質層を電極箔間に形成した。

【0027】続いて、このコンデンサ素子水洗して乾燥した後、樹脂加硫ブチルゴム封口材（ブチルゴムポリマー30部、カーボン20部、無機充填剤50部から構成、封口体硬度：70IRHD〔国際ゴム硬さ単位〕）と共にアルミニウムケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、更に陽極箔、陰極箔から夫々導出された両リード端子をポリフェニレンサルファイド製の座板に通し、リード線部を扁平に折り曲げ加工することにより面実装型の固体電解コンデンサを作製した（サイズ：直径10mm×高さ10mm）。

【0028】（実施例2）上記実施例1において、酸化剤溶液Aの代わりに、酸化剤溶液Aを40℃の雰囲気中で60日間放置した酸化剤溶剤（三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合は重量比で0.01であった。また、三価の鉄量に対するメタンスルホン酸アニオンの割合はモル比で3.3であった）を用いた以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【0029】（実施例3）上記実施例1において、酸化剤溶液Aの代わりに、酸化剤溶液Aを40℃の雰囲気中で90日間放置した酸化剤溶液（三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合は重量比で0.02であった。また、三価の鉄量に対するメタンスルホン酸アニオンの割合はモル比で3.0であった）を用いた以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【0030】（実施例4）上記実施例1において、酸化剤溶液Aの代わりに、酸化剤溶液Aを40℃の雰囲気中で120日間放置した酸化剤溶液（三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合は重量比で0.03であった。また、三価の鉄量に対するメタンスルホン酸アニオンの割合はモル比で2.9であった）を用いた以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【0031】（実施例5）上記実施例1において、酸化剤溶液Aの代わりに、酸化剤溶液Aを一旦120℃の温度で完全に乾燥（溶剤であるn-ブタノールの蒸発による酸化剤溶液A中の固形分であるメタンスルホン酸第二鉄塩の乾固）させることで、メタンスルホン酸第二鉄塩の結晶を取り出し、この結晶成分を再度、n-ブタノール（市販品：試薬1級）に溶解させ、n-ブタノール溶液中の固形分濃度を2重量％に調整した溶液を用いた以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。調整した酸化剤溶液中の三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合は重量比で0.1であった。また、三価の鉄量に対するメタンスルホン酸アニオンの割合はモル比で2.7であった。

【0032】（実施例6）上記実施例1において、酸化剤溶液Aの代わりに、n-ペンタンスルホン酸第二鉄のn-ブタノール溶液（以下、酸化剤溶液D）を用い（n-ペンタンスルホン酸の分子量は152.2g/mol）、重合性混合溶液中におけるn-ペンタンスルホン酸の濃度を1.8mol/kg（実施例1と等モル濃度）=27.4重量％（実施例1に対して1.6倍の濃度に相当）に調整した重合性混合溶液を用いた以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。分析の結果、酸化剤溶液Dの三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合は重量比で0.006であった。また、三価の鉄量に対するn-ペンタンスルホン酸アニオンの割合はモル比で3.3であった。

【0033】（実施例7）上記実施例1において、酸化剤溶液Aの代わりに、n-ブタンスルホン酸第二鉄のn-ブタノール溶液（以下、酸化剤溶液E）を用い（n-ブタンスルホン酸の分子量は138.2g/mol）、重合性混合溶液中におけるn-ブタンスルホン酸の濃度を1.8mol/kg（実施例1と等モル濃度）=24.9重量％（実施例1に対して1.4倍の濃度に相当）に調整した重合性混合溶液を用いた以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。分析の結果、酸化剤溶液Eの三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合は重量

比で0.006であった。また、三価の鉄量に対するn-ブタンスルホン酸アニオンの割合はモル比で3.3であった。

【0034】（実施例8）上記実施例1において、酸化剤溶液Aの代わりに、n-プロパンスルホン酸第二鉄のn-ブタノール溶液（以下、酸化剤溶液F）を用い（n-プロパンスルホン酸の分子量は124.2g/mol）、重合性混合溶液中におけるn-プロパンスルホン酸の濃度を1.8mol/kg（実施例1と等モル濃度）=24.9重量％（実施例1に対して1.3倍の濃度に相当）に調整した重合性混合溶液を用いた以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。分析の結果、酸化剤溶液Fの三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合は重量比で0.006であった。また、三価の鉄量に対するn-プロパンスルホン酸アニオンの割合はモル比で3.3であった。

【0035】（実施例9）上記実施例1において、酸化剤溶液Aの代わりに、イソプロパンスルホン酸第二鉄のn-ブタノール溶液（以下、酸化剤溶液G）を用い（イソプロパンスルホン酸の分子量は124.2g/mol）、重合性混合溶液中におけるイソプロパンスルホン酸の濃度を1.8mol/kg（実施例1と等モル濃度）=24.9重量％（実施例1に対して1.3倍の濃度に相当）に調整した重合性混合溶液を用いた以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。分析の結果、酸化剤溶液Gの三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合は重量比で0.006であった。また、三価の鉄量に対するイソプロパンスルホン酸アニオンの割合はモル比で3.3であった。

【0036】（実施例10）上記実施例1において、酸化剤溶液Aの代わりに、エタンスルホン酸第二鉄のn-ブタノール溶液（以下、酸化剤溶液H）を用い（エタンスルホン酸の分子量は110.1g/mol）、重合性混合溶液中におけるエタンスルホン酸の濃度を1.8mol/kg（実施例1と等モル濃度）=19.8重量％（実施例1に対して1.1倍の濃度に相当）に調整した重合性混合溶液を用いた以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。分析の結果、酸化剤溶液Hの三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合は重量比で0.006であった。また、三価の鉄量に対するエタンスルホン酸アニオンの割合はモル比で3.3であった。

【0037】（比較例1）上記実施例1において、酸化剤溶液Aの代わりに、p-トルエンスルホン酸第二鉄のn-ブタノール溶液（以下、酸化剤溶液B）を用い（p-トルエンスルホン酸の分子量は172.2g/mol）、重合性混合溶液中におけるp-トルエンスルホン酸の濃度を1.8mol/kg（実施例1と等モル濃度）=31.0重量％（実施例1に対して1.8倍の濃度に相当）に調整した重合性混合溶液を用いた以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。分析の

結果、酸化剤溶液Bの三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合は重量比で0.006であった。また、三価の鉄量に対するp-トルエンスルホン酸アニオンの割合はモル比で3.3であった。

【0038】(比較例2)上記実施例1において、酸化剤溶液Aの代わりに、n-ヘキサンスルホン酸第二鉄のn-ブタノール溶液(以下、酸化剤溶液C)を用い(n-ヘキサンスルホン酸の分子量は166.2g/モル)、重合性混合溶液中におけるn-ヘキサンスルホン酸の濃度を1.8モル/kg(実施例1と等モル濃度) = 29.9重量%(実施例1に対して1.7倍の濃度に相当)に調整した重合性混合溶液を用いた以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。分析の*

*結果、酸化剤溶液Cの三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合は重量比で0.006であった。また、三価の鉄量に対するn-ヘキサンスルホン酸アニオンの割合はモル比で3.3であった。

【0039】以上のように作製した実施例1~10および比較例1~2の固体電解コンデンサについて、その静電容量(測定周波数120Hz)、ESR(測定周波数100kHz)およびESRのバラツキ(最小値・最大値・R=最大値-最小値の幅)と耐湿信頼性試験(試験環境:温度85℃、相対湿度80~85%、試験時間1000h)を施した結果を(表1)に示す。

【0040】

【表1】

	脂肪族スルホン酸 の分子量 (g/モル)	静電容量 (μF)	ESRの平均値 (mQ, 100kHz)	ESRのバラツキ (mQ, 100kHz)			耐湿信頼性試験 1000h後のESR (mQ, 100kHz)
				最小値	最大値	R	
実施例1	96.1	151	13	11	15	4	14
実施例2	96.1	150	13	11	15	4	14
実施例3	96.1	150	14	11	17	6	15
実施例4	96.1	135	16	12	32	20	17
実施例5	96.1	130	16	12	39	27	18
実施例6	152.2	152	13	11	15	4	19
実施例7	138.2	152	13	11	15	4	17
実施例8	124.2	150	13	11	15	4	15
実施例9	124.2	151	13	11	15	4	14
実施例10	110.1	150	13	11	15	4	14
比較例1	172.2	150	13	11	15	4	50
比較例2	166.2	151	13	11	15	4	42

【0041】なお、静電容量、ESRについての試験個数はいずれも50個とし、その平均値で示した。また、耐湿信頼性の試験個数は、いずれも10個とし、1000hの試験終了後のESRの平均値を示した。

【0042】(表1)より明らかなように、実施例1~10の固体電解コンデンサは、比較例1の固体電解コンデンサと比較して耐湿信頼性試験におけるESRの安定性が高い。これは、分子量が155g/モル以下の脂肪族スルホン酸を有する脂肪族スルホン酸第二鉄塩を有機溶剤に溶解した酸化剤溶液を用いて複素環式モノマーを化学酸化重合して得た導電性高分子を固体電解質層としているためであり、コンデンサ素子中に最終的に残存するスルホン酸重量を少なく規制した効果によるものである。この方法によれば、コンデンサ素子に残存するスルホン酸重量を少なくすることができる(すなわち、重合性混合溶液中のスルホン酸の重合濃度を少なくしたこと)一方で、複素環式モノマーに化学酸化重合を生じさせる三価鉄イオンの濃度を(実施例1~10および比較例1~2においてはすべて1.8モル/kgで同じ)減少させる必要がないので、導電性高分子の導電性を損なうことによるESRの増大も生じない。

【0043】また、脂肪族スルホン酸分子量が152.2g/モル(実施例6)と166.2g/モル(比較例2)とから、この分子量間を境界にして耐湿試験後のESR変化が著しく変化していることから、脂肪族スルホン酸の分子量は155g/モル以下のものが好ましい

ことがわかる。

【0044】また、実施例1~3の固体電解コンデンサは、実施例4および5と比較して静電容量が高く、かつESRも低く、そのバラツキ範囲も小さい固体電解コンデンサを得ることができた。また、本発明の実施例1~5で示したESRの傾向より、酸化剤溶液中の三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合は重量比で0.02以下であることが好ましいことが判る。酸化剤溶液中の三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合が重量比で0.02を越えるとESRの値は極端に大きくなるので好ましくない。

【0045】また、酸化剤溶液中の三価の鉄量に対するメタンスルホン酸アニオンの割合はモル比で3.0以上で好ましいことが判る。酸化剤溶液中の三価の鉄量に対するメタンスルホン酸アニオンの割合はモル比で3.0より小さくなるとESRは極端に大きくなるので好ましくない。

【0046】さらに、実施例1で用いた酸化剤溶液Aにメタンスルホン酸(市販品:試薬1級)を添加して、酸化剤溶液中の三価の鉄量に対するメタンスルホン酸アニオンの割合をモル比で3.6に調整した酸化剤溶液を用いて固体電解コンデンサを作製し、実施例1と同様の試験を行った結果、漏れ電流値が著しく増大した(100~1000μAの範囲)。実施例1~5で作製した固体電解コンデンサの漏れ電流値が10μA以下でしかなかったことと比較すると、酸化剤溶液中の三価の鉄量に対

するメタンスルホン酸アニオンの割合がモル比で3.5を越えると漏れ電流が著しく増大するので好ましくない。従って、先のESRの傾向と併せて考察すると、酸化剤溶液中の三価の鉄量に対するメタンスルホン酸アニオンの割合の最適範囲は3.0～3.5の範囲であることが判る。

【0047】上記のように、本発明の導電性高分子重合用酸化剤溶液を用いることで、電気特性バラツキの少ない固体電解コンデンサを安定に製造することができた。

【0048】なお、本発明の実施の形態は巻回形の固体電解コンデンサについて記述してきたが、本発明はこれに限定されるものではなく、弁作用金属箔上に誘電体酸化皮膜、導電性高分子の固体電解質層、陰極層を順次形成して構成される積層形固体電解コンデンサにおいても有効である。

【0049】

【発明の効果】以上のように本発明の固体電解コンデンサは、(1)メタルスルホン酸アニオンに代表される、分子量が155g/モル以下の脂肪族スルホン酸を有する脂肪族スルホン酸第二鉄塩を有機溶剤に溶解した酸化剤溶液を用いて複素環式モノマーを化学酸化重合して得られる導電性高分子を固体電解質層とする構成、(2)前記の構成において、酸化剤溶液中の有機溶媒がアルコール性溶媒であり、溶液中における三価の鉄量に対する二価の鉄量の割合を重量比で0.02以下で、かつ三価*

*の鉄量に対する脂肪族スルホン酸アニオンの割合をモル比が3.0～3.5の範囲である酸化剤溶液を用いて複素環式モノマーを化学酸化重合して得られる導電性高分子を固体電解質層とした構成により、化学酸化重合の際に導電性の高い上、耐湿信頼性試験において誘電体酸化皮膜を損傷させることの少ない導電性高分子を収率良く得られることから、静電容量とESR特性のバラツキの少ない耐湿信頼性の高い固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供できるものであり、その工業的価値は大なるものである。

【図面の簡単な説明】

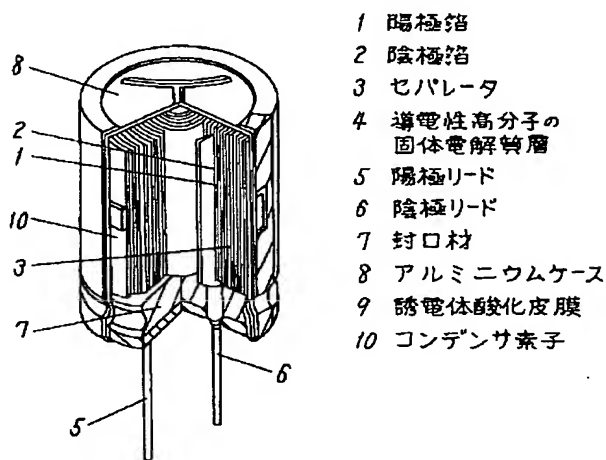
【図1】本発明の実施の形態による固体電解コンデンサの構成を示した部分断面斜視図

【図2】同コンデンサ素子の要部断面を拡大した概念図

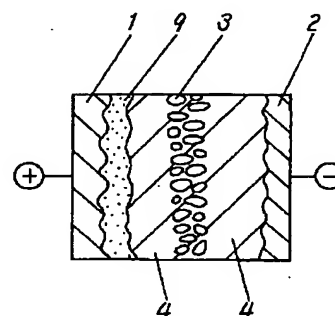
【符号の説明】

- 1 陽極箔
- 2 陰極箔
- 3 セパレータ
- 4 導電性高分子の固体電解質層
- 5 陽極リード
- 6 陰極リード
- 7 封口材
- 8 アルミニウムケース
- 9 誘電体酸化皮膜
- 10 コンデンサ素子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 諸隈 宗宏
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 森 義幸
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(8)

特開 2 0 0 2 - 3 2 4 7 3 3

(72)発明者 井岡 正和
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 斉藤 佳津代
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内